

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :

G02B 1/10

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/06508

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 1. April 1993 (01.04.93)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02094

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1992 (11.09.92)

(30) Prioritätsdaten: 13. September 1991 (13.09.91) DE
P 41 30 550.7

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTI-
TUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZI-
GE GMBH [DE/DE]: Universität des Saarlandes, Ge-
bäude 43, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KRUG, Herbert [DE/
DE]; Beim hölzernen Steg 1, D-6625 Püttlingen (DE).
NASS, Rüdiger [DE/DE]; Weiherstraße 7, D-6601 Rie-
gelsberg (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Kö-
nigsfeld 29, D-6604 Saarbrücken (DE). SPANHEL, Lu-
bomir [DE/DE]; Schwähnselstraße 33, D-6602 Dudwei-
ler (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Siegfriedstraße 8, D-8000 München
40 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: OPTICAL ELEMENTS AND A METHOD OF PRODUCING THEM

(54) Bezeichnung: OPTISCHE ELEMENTE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

Described are optical elements with an embossed surface pattern, the surface pattern consisting of a transparent composite material which has, in a polymer matrix, a three-dimensional structure made up of inorganic or organically modified inorganic constituents in the form of nanometre-size particles.

(57) Zusammenfassung

Es werden optische Elemente mit einer geprägten Oberflächenstruktur beschrieben, bei denen die geprägte Oberfläche aus einem transparenten Kompositmaterial besteht, das in einer Polymermatrix ein dreidimensionales Gerüst aus anorganischen oder organisch-modifizierten anorganischen Komponenten in Form von nanoskaligen Partikeln aufweist.

OPTISCHE ELEMENTE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

Die Erfindung betrifft optische Elemente mit einer geprägten Oberflächenstruktur, z. B. optische Beugungsgitter, Interferometer, Fresnel-Linsen, Ein/Auskoppelgitter für integrierte Optik, optische Filter, Koppler, Verzweiger, Multiplexer, Streifen-Wellenleiter, optische Schalter und Sensoren, CD-Platten, Bragg-Spiegel und holographische Elemente.

Die Herstellung derartiger optischer Elemente aus transparenten Polymeren wie Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonaten ist bereits bekannt. Ein Nachteil dieser Polymeren ist jedoch ihre relativ hohe thermische Schrumpfung von ca. 15 Vol.%, die eine Endform-nahe Prägung des Werkstoffs mit hoher Präzision nicht gestattet. Es sind auch bereits anorganisch/organische Kompositmaterialien als Werkstoffe vorgeschlagen worden, jedoch beträgt hier die Schrumpfung bis zu 50 Vol.%.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß optische Elemente aus bestimmten Kompositmaterialien mit hoher Präzision und Endform-nahen Abmessungen nach einem speziellen Verfahren mit außerordentlich geringer Schrumpfung (maximal 3 bis 5 Vol.%) geprägt werden können.

Gegenstand der Erfindung sind optische Elemente mit einer geprägten Oberflächenstruktur, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die geprägte Oberfläche aus einem transparenten Kompositmaterial besteht, das in einer Polymermatrix ein dreidimensionales Gerüst aus anorganischen oder organisch-modifizierten anorganischen Komponenten in Form von nanoskaligen Partikeln aufweist.

Als Polymermatrix eignen sich beliebige für optische Anwendungen bekannte transparente Kunststoffe, z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate.

Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und entsprechende Copolymere, z. B. Poly(ethylen-vinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyarylate, Polycarbonate, Polyether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyepoxide, Fluorpolymere, z. B. Polytetrafluorethylen, und Organopolysiloxane.

In diese Polymermatrix ist ein relativ "steifes" dreidimensionales Gerüst aus anorganischen oder organisch-modifizierten anorganischen Komponenten in Form von nanoskaligen Partikeln eingebaut.

Bei den nanoskaligen Partikeln handelt es sich z. B. um Oxide (einschließlich Oxid-hydrate, Oxid/Hydroxide und Hydroxide) und andere Chalkogenide, wie Sulfide, Selenide und Telluride; Halogenide (Fluoride, Chloride, Bromide oder Iodide); Antimonide; Arsenide; Carbide; Nitride; Phosphide; Phosphate; Silicate; Zirkonate; Aluminate; Stannate; oder entsprechende Mischoxide.

Spezielle Beispiele sind Oxide wie ZnO , CdO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , Cu_2O ; V_2O_5 , MoO_3 oder WO_3 ; Sulfide wie CdS , ZnS , PbS oder Ag_2S ; Selenide wie GaSe , CdSe oder ZnSe ; und Telluride wie ZnTe oder CdTe ; Halogenide wie AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CdI_2 oder PbI_2 ; Carbide wie CeC_2 oder SiC ; Arsenide wie AlAs , GaAs oder GeAs ; Antimonide wie InSb ; Nitride wie BN , AlN , Si_3N_4 oder Ti_3N_4 ; und Phosphide wie GaP , InP , Zn_3P_2 oder Cd_3P_2 ; sowie Mischoxide mit Perowskit-Struktur wie BaTiO_3 , PbTiO_3 oder PbTiO_3 .

Die Herstellung dieser nanoskaligen Partikel kann auf übliche Weise erfolgen, z. B. durch Flammpyrolyse und

Plasmaverfahren [siehe A.N. Dubrovina et al., Kristallografiya. 26 (1981) 637-639], Kolloidtechniken [siehe E. Matijevic, "Preparation and Interactions of Colloids of Interest in Ceramics" in "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Eds.: J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York (1988) 429, und andere Publikationen von E. Matijevic et al.], Sol-Gel-Prozesse [siehe R. Naß, H. Schmidt, Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 329-333; M.A. Anderson et al., Journal of Membrane Science, 39 (1988) 243-258], kontrollierte Nucleations- und Wachstumsprozesse [siehe L. Spanhel und M.A. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 113 (1991) 2826-2833], MOCVD-Verfahren [siehe G.B. Springfellow "Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice", Academic Press, New York (1989) und Emulsionsverfahren [siehe DE 4118185 A1].

Die angewandten nanoskaligen Partikel haben gewöhnlich eine Teilchengröße von 0,5 bis 20 nm, vorzugsweise 2 bis 20 nm. Der Volumenanteil der anorganischen bzw. organisch-modifizierten anorganischen Komponente in den Kompositmaterialien beträgt gewöhnlich 5 bis 80 Vol.%, vorzugsweise 10 bis 50 Vol.% und insbesondere 20 bis 30 Vol.%. Den restlichen Volumenanteil macht im wesentlichen die Polymermatrix aus.

Bei den erfindungsgemäßen optischen Elementen besteht zumindest die zu prägende Oberflächenschicht aus dem genannten Kompositmaterial. Diese Oberflächenschicht kann sich auf einem für optische Anwendungen geeigneten Substrat befinden, das z. B. aus Glas, Keramik, Silicium, Metall, Halbleiter-Materialien oder Kunststoffen bestehen kann.

Das Substrat hat vorzugsweise eine Oberfläche von optischer Qualität (Rauigkeit vorzugsweise < 50 nm). Zur Verbesserung der Haftung der zu prägenden Oberflächenschicht kann das Substrat z. B. mit einem Primer

oder einem Haftvermittler (Silane etc.) vorbehandelt werden.

Je nach Anwendungszweck kann die geprägte Oberfläche der optischen Elemente mit einer weiteren Schicht versehen sein, z. B. einer Metallschicht, Schutzschicht oder anderen funktionellen Schicht, um eine erhöhte Reflexion oder andere Effekte (z. B. Absorption spezieller chemischer Substanzen) zu erzielen.

Die Herstellung der optischen Elemente kann auf verschiedene Weise erfolgen, z. B. dadurch, daß man

- a) eine thermisch oder photochemisch zu einem transparenten Polymer polymerisierbare oder härtbare Verbindung mit einem Sol von nanoskaligen Partikeln in einem organischen Lösungsmittel und einem Polymerisationsinitiator vermischt,
- b) die Mischung gegebenenfalls nach Einstellen einer geeigneten Viskosität auf ein Substrat aufträgt und gegebenenfalls trocknet,
- c) den erhaltenen Überzug unter gleichzeitiger thermischer oder photochemischer Härtung mit einem Prägestempel prägt und
- d) gegebenenfalls eine Nachhärtung durchführt.

Bei der thermisch oder photochemisch polymerisierbaren oder härtbaren Verbindung handelt es sich in der Regel um ein polymerisierbare ungesättigte Gruppen aufweisendes Monomer, Oligomer oder Prepolymer, das bei der thermisch oder photochemisch initiierten Polymerisation bzw. Härtung eines der oben genannten transparenten Polymeren ergibt.

Diese Verbindung kann entweder als solche oder vorzugsweise als Lösung in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone und Ester.

Zusätzlich zu der polymerisierbaren bzw. härtbaren Verbindung kann eine Lösung eines in organischen Lösungsmitteln löslichen transparenten Polymeren zugegeben werden, wobei der Anteil dieses Polymeren im Falle der Verwendung mindestens 1 Gewichtsprozent und maximal 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise maximal 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge von Polymer und polymerisierbarer bzw. härtbarer Verbindung, beträgt.

Die genannten Ausgangskomponenten für die Polymermatrix werden mit einem Sol von nanoskaligen Partikeln in einem organischen Lösungsmittel vermischt. Das hierbei verwendete Lösungsmittel ist entweder identisch mit dem für die Polymerkomponenten verwendeten Lösungsmittel oder damit mischbar.

Das Sol von nanoskaligen Partikeln kann entweder aus vorgefertigten Partikeln hergestellt werden (z. B. durch Ultraschall-Dispersion) oder aber diese werden in situ hergestellt, z. B. durch Sol-Gel-Reaktion von hydrolysierbaren und kondensierbaren Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen III bis V (vorzugsweise III und IV), der Nebengruppen III bis VI der Periodensystems und/oder von Lanthaniden-Elementen.

Bei den hydrolysierbaren und kondensierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich vorzugsweise um solche von Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti und Zr oder Mischungen davon. Hierzu sei angemerkt, daß selbstverständlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden können, insbesondere solche von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen VII und VIII des Periodensystems (z.B. Mn, Fe, Co und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthaniden können eingesetzt werden. Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 20 und

insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen in den Ausgangsverbindungen (die nicht notwendigerweise als monomere Verbindungen, sondern bereits als entsprechende Vorkondensate eingesetzt werden können) sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z.B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl).

Neben den oben genannten hydrolysierbaren Gruppen können als weitere ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z.B. β -Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen im Endprodukt praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verlorengehen, wobei das Hydrolyseprodukt früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind solche hydrolysierbare Gruppen besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, iso-, sek- und tert-Butanol, führen. Die letztgenannten Gruppen sind auch deshalb bevorzugt, da sie bei der Hydrolyse den pH-Wert praktisch nicht beeinflussen (im Gegensatz zu z.B. Halogen), was von Vorteil ist, weil der pH-Wert der Ausgangsmischung vorzugsweise im Bereich von 4 bis 9, insbesondere 5 bis 6,5, liegt und Hydrolyseprodukte, die den pH-Wert merklich aus diesem Bereich heraus verschieben, vorzugsweise durch Zugabe geeigneter Substanzen (Säuren oder Basen) neutralisiert werden.

Die nicht-hydrolysierbaren Gruppen der eingesetzten Verbindungen werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C_{1-4} -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C_{2-4} -Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C_{2-4} -Alkynyl, wie Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C_{6-10} -Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Epoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino usw. aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Aryl-substituierten Reste, wie z.B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Toly1 und Xyl1) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte nicht-hydrolysierbare Gruppen sind solche, die über eine (mehrfach) ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verfügen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere zu erwähnten Gruppen, die über einen (Meth)acryloxyrest verfügen, insbesondere einen (Meth)acryloxy- C_{1-4} -alkylrest wie z.B. (Meth)acryloxypropyl. Die Anwesenheit derartiger ungesättigter Gruppen hat den Vorteil, daß nach dem Auftragen der Kompositmaterialien auf ein Substrat eine zweifache Härtung erfolgen kann, nämlich eine thermisch oder photochemisch induzierte Verknüpfung der ungesättigten organischen Reste durch (radikalische) Polymerisation und eine thermische Vervollständigung der Polykondensation (z.B. durch Wasserabspaltung aus noch vorhandenen Zentralatom-OH-Gruppen).

Erfindungsgemäß wird es demnach bevorzugt, wenn 1 bis 100, insbesondere 5 bis 85 und besonders bevorzugt 20 bis 70 Mol-% der nicht-hydrolysierbaren Gruppen mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung aufweisen.

Insbesondere bei Verbindungen, die im Vergleich zu Siliciumverbindungen bei der Hydrolyse sehr reaktiv sind (z.B. Verbindungen von Al, Zr und Ti) kann es sich empfehlen, die entsprechenden Ausgangsverbindungen in komplexierter Form einzusetzen, um eine spontane Ausfällung der entsprechenden Hydrolysate nach Wasserzugabe zu vermeiden. Als Komplexbildner eignen sich insbesondere organische (gegebenenfalls ungesättigte) Carbonsäuren (z.B. Alkansäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Stearinsäure, oder Alkensäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Ölsäure), β -Diketone (z.B. Acetylaceton) und β -Carbonyl-carbonsäureester (wie z.B. Acetessigsäureethylester). Es können aber auch alle anderen auf diesem Gebiet bekannten Komplexbildner eingesetzt werden, z. B. primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie Allylamine, Ethylendiamin und Diethylentriamin.

Gegebenenfalls kann die zu hydrolysierende Verbindung (z.B. Aluminiumverbindung) in Mischung mit dem Komplexbildner eingesetzt werden; d.h. die Komplexierung erfolgt in situ.

Durch Einsatz einer komplexierten Ausgangsverbindung von z.B. Al, Ti oder Zr in Kombination mit einer reaktionsträgeren Verbindung, z. B. einem Alkoxysilan wie 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, ist es möglich, eine gezielt einstellbare Teilchengröße der Al-, Ti- oder Zr-Partikel zu erhalten.

Die Hydrolyse und Kondensation kann auf die für Sol-Gel-Reaktionen übliche Art und Weise erfolgen. Bei reaktionsträgen Ausgangsverbindungen (z. B. Siliciumverbindungen) kann die Hydrolyse in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man der oder den zu hydrolysierenden Verbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren) und die resultierende

Mischung daraufhin einige Zeit (einige Minuten bis einige Stunden) rührt. Bei Anwesenheit der reaktiveren Verbindungen von z.B. Al, Ti und Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei einer Temperatur nicht über 50°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Prinzipiell muß kein Lösungsmittel eingesetzt werden, insbesondere dann, wenn es sich bei den hydrolysierbaren Gruppen um solche handelt, die bei der Hydrolyse zur Bildung von Alkoholen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, führen. Andernfalls sind geeignete Lösungsmittel z.B. die soeben genannten Alkohole sowie Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether und Dibutylether und THF, aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Toluol), Ester wie Essigsäureethylester, und insbesondere Butoxyethanol.

Bezüglich der insgesamt für die Hydrolyse zu verwendenden Wassermenge sei bemerkt, daß es besonders bevorzugt ist, wenn das Molverhältnis von gesamtem zugegebenem Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen in allen eingesetzten Ausgangsverbindungen im Bereich von 1:1 bis 0,3:1, insbesondere 0,7:1 bis 0,5:1 liegt.

Die Hydrolyse und Kondensation wird soweit geführt, daß ein Sol mit Partikeln im angegebenen Teilchengroßenbereich von 0,5 bis 20 nm vorliegt.

Die auf das Substrat aufzutragende Mischung enthält ferner einen Polymerisationsinitiator, der die Polymerisation und Härtung der ungesättigten Verbindung thermisch und/oder photochemisch induzieren kann.

Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen Starter eingesetzt werden. Beispiele hierfür

sind Irgacure[®] 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon),
Irgacure[®] 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon)
und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche
Photoinitiatoren vom Irgacure[®]-Typ; Darocur[®] 1173, 1116,
1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck),
Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-
Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin,
Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoldime-
thylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon
und Dibenzosuberone.

Als thermische Initiatoren kommen u.a. organische Peroxide
in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten,
Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen,
Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete
Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind
Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und
Azobisisobutyronitril.

Der Polymerisationsinitiator wird gewöhnlich in einer Menge
von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent,
bezogen auf die Mischung, angewandt.

Die Mischung kann gegebenenfalls andere bei optischen
Systemen übliche Additive enthalten, z. B. den
Brechungsindex oder andere optische Eigenschaften
beeinflussende Substanzen, wie Farbstoffe, photochrome und
thermochrome Stoffe.

Die erhaltene Mischung kann entweder als solche oder nach
teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des
verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion
gebildeten Lösungsmittels (z.B. der durch Hydrolyse der
Alkoxide entstandenen Alkohole) oder aber nach Zugabe eines
geeigneten Lösungsmittels zwecks Viskositätserniedrigung
auf das Substrat aufgebracht werden.

Die Beschichtung kann nach üblichen Methoden erfolgen, z.B. durch Tauchen, Fluten, Rakeln, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß das Rakeln, Spritzen und Schleudern. Die aufgetragene Zusammensetzung wird vorzugsweise (bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur) getrocknet. Bevorzugte Schichtdicken (im getrockneten Zustand) liegen bei 0,2 bis 30 µm. Diese Werte können jedoch insbesondere bei Mehrfachbeschichtungen entsprechend darüber liegen.

Nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung wird der auf das Substrat aufgebrachte Überzug in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Polymerisationsinitiators thermisch und/oder durch Bestrahlung (z.B. mit einem UV-Strahler, einem Laser, usw.) gehärtet und gleichzeitig mit einem Prägestempel geprägt.

Die Härtingsbedingungen (Temperatur, UV-Wellenlänge, etc.) richten sich nach den Zerfallsbedingungen des Polymerisationsinitiators. Die thermische Härtung erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen unter 350°C, vorzugsweise unter 150°C.

Die Wärmezufuhr kann über den Prägestempel, das Substrat, induktiv oder z. B. durch IR-Lampen erfolgen. Die Bestrahlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht erfolgt vorzugsweise durch ein lichtdurchlässiges Substrat hindurch. Bei Verwendung entsprechend lichtdurchlässiger Prägestempel kann jedoch auch hierdurch bestrahlt werden.

Die Härtung kann mehrstufig durchgeführt werden, z. B. als Vorhärtung während der Prägung, gefolgt von einer Aushärtung nach Abnehmen des Prägestempels. Gegebenenfalls kann auch vor dem Aufbringen des Prägestempels eine Vorhärtung der Oberfläche durchgeführt werden, um eine höhere Viskosität zu erzielen.

Es können handelsübliche Prägestempel z. B. aus Metall, Glas, Keramik oder Kunststoffen angewandt werden, welche das gewünschte Prägemuster in Form von Linien, Punkten, Bildmustern etc. aufweisen.

5

Der anzuwendende Prägedruck richtet sich nach der Viskosität der ungehärteten Oberfläche und der jeweiligen Struktur des Prägestempels.

10

Die erfindungsgemäßen optischen Elemente zeichnen sich durch minimale Schrumpfung beim Prägungs/Härtungsvorgang aus. Es handelt sich um sogenannte "near net shape"-Materialien.

15

Die hergestellten Elemente eignen sich z. B. als optische Beugungsgitter, Interferometer, Fresnel-Linsen, Ein/Auskoppelgitter für integrierte Optik, optische Filter, Koppler, Verzweiger, Multiplexer, Streifen-Wellenleiter, optische Schalter und Sensoren, CD-Platten, Bragg-Spiegel und holographische Elemente.

20

5

10

15

20

25

30

35

Beispiel 1

1 Mol 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) wird 1 Stunde bei 50°C in 3 Mol Methanol mit 1,5 Mol bidestilliertem Wasser umgesetzt. Nach Kühlen unter 0°C werden 0,1 bis 0,3 Mol Zirkoniumtetrapropylat zusammen mit 0,1 bis 0,6 Mol Methacrylsäure zugegeben. Nach 1,5 Stunden werden, nach Kontrolle des Wassergehaltes, bis zu 0,6 Mol bidestilliertes Wasser zugegeben und es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zum Beschichten von Substraten, hier Kieselglas, werden dem so erhaltenen Lack 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% Photoinitiator zugesetzt. Die Wahl des Photoinitiators orientiert sich am Emissionsspektrum der verwendeten UV-Lampen, die zum Aushärten der Schicht benutzt werden. Bei UV-Lampen, die Strahlung im Bereich von 250 nm aussenden, wird als Photoinitiator z.B. Irgacure 184 (Ciba-Geigy) eingesetzt. Der so erhaltene Lack kann mit Membranfiltern von 0,2 bis 0,8 µm Porenweite filtriert werden. Als Beschichtungsarten eignen sich z.B. Rakeln, Tauchen, Schleudern und Spritzen, wobei zur Einstellung optimaler lacktechnischer Parameter (beispielweise der Viskosität) wasserlösliche Lösungsmittel wie 2-Propanol zugesetzt werden können.

Auf die beschichteten Substrate (Schichtdicken im Bereich von 0,2 bis 10 µm) wird in einer speziellen Anordnung der Prägestempel aufgesetzt und mit einer definierten Kraft von 10 bis 200 Newton (bei einer Stempelfläche von ca. 3 cm²) während der ersten Stufe des Aushärtprozesses aufgedrückt. Dabei wird durch Bestrahlung mit UV-Licht die Polymerisation der vorhandenen ungesättigten organischen Gruppen bewirkt. Die UV-Quelle ist hierbei unterhalb des Substrates angeordnet, so daß die Strahlung durch das Kieselglas auf die Lackschicht auftrifft. Mit der hier

verwendeten 100 Watt UV-Lichtquelle sind Bestrahlungszeiten von 15 bis 40 Minuten ausreichend zur partiellen Aushärtung der Schicht.

5 Nach dem Ablösen des Prägestempels wird zur Vervollständigung der Polymerisation eine Nachhärtung der beschichteten Substrate in einer Durchlaufbestrahlungs-
10 apparatur mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 2 m/min, vorzugsweise 1 m/min, unter 1 oder 2 UV-Röhren mit je 1200 Watt Leistung durchgeführt, wonach der Lack fingertrocken ist.

15 Die letzte Stufe des Aushärtens besteht aus einer 1-stündigen Behandlung bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank.

Beispiel 2

20 1 Mol MEMO wird mit 1,5 Mol bidestilliertem Wasser versetzt und die resultierende Mischung wird danach 12 bis 50 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

25 Der Lack wird wie in Beispiel 1 gefiltert, mit Photoinitiator versetzt und eventuell verdünnt.

Die anschließende Beschichtung, der Prägevorgang und die Aushärtung werden analog zum Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 3

30 Es wird der gleiche Lack wie in Beispiel 1 verwendet, jedoch statt des UV-Photoinitiators 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, eines thermischen Starters, z.B. tert-Butoxyperbenzoat, zugesetzt. Die gesamte
35 Aushärtung wird während des Prägeprozesses in einer Heizvorrichtung bei 130°C innerhalb 1 Stunde durchgeführt.

Beispiel 4

Es wird der gleiche Lack wie in Beispiel 2 zur Prägeprozedur mit rein thermischer Aushärtung wie in Beispiel 3 verwendet.

Beispiel 5

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch anstelle des UV-Photoinitiators ein solcher eingesetzt, der im nahen UV bis sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert (z.B. Irgacure 369), so daß Glassubstrate anstelle von Kieselglas verwendet werden können.

Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, allerdings wird nach erfolgter Synthese 10-30% Methylmethacrylat (MMA) zugesetzt.

Beispiel 77.1 ZnO-Sol Herstellung

0,1 M Zinkacetat-dihydrat werden bei 80°C in Ethanol gelöst. Nach vollständiger Auflösung des $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird die Temperatur auf 85°C erhöht und für die Dauer von 3 h 20' (gemessen ab vollständiger Auflösung des Zinkacetats) destilliert. Die Destillationsbedingungen werden so eingestellt, daß etwa während der oben angegebenen Reaktionszeit 650 ml des Lösungsmittels überdestilliert werden. Die verbleibenden 100 ml des Ansatzes werden mit Ethanol auf 750 ml aufgefüllt und im Kühlschrank abgekühlt. Der so gekühlte Ansatz wird mit 0,014 M Lithiumhydroxid-monohydrat versetzt und im Ultraschallbad hydrolysiert. Dabei wird mit Eis gekühlt, so

daß der Ansatz maximal die Raumtemperatur erreicht. Das so hergestellte Sol wird über einen Glasfaserfilter abgesaugt und am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur, ca. 30 mbar bis auf 100 ml abrotiert. Die resultierende optisch transparente Lösung enthält etwa 8 Gew.-% ZnO. Der mittlere Clusterdurchmesser beträgt etwa 3 nm.

7.2 Herstellung des Polymethylmethacrylat/ZnO-Komposits

20 g Polymethylmethacrylat werden in 100 ml Methacrylsäuremethylester unter Rühren aufgelöst. Dieser Lösung wird Ethanol zugesetzt (60 Vol.-%). Das ZnO-Sol wird nun tropfenweise der MMA/Ethanol PMMA-Lösung unter starkem Rühren mittels Tropftrichter zugegeben. Die resultierende Lösung ist optisch transparent. Der Gewichtsgehalt des Zinkoxids in diesen Lösungen kann zwischen 5 und 60 % eingestellt werden, ohne daß die optische Transparenz beeinträchtigt wird. Anschließend wird das Polymer-ZnO-Gemisch auf verschiedene Substrate (Kieselglas, Polymere bzw. Keramiken) wie in den vorangehenden Beispielen aufgebracht und geprägt und gehärtet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Optische Elemente mit einer geprägten Oberflächenstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß die geprägte Oberfläche aus einem transparenten Kompositmaterial besteht, das in einer Polymermatrix ein dreidimensionales Gerüst aus anorganischen oder organisch-modifizierten anorganischen Komponenten in Form von nanoskaligen Partikeln aufweist.
2. Optische Elemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix aus Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylaten, Polyolefinen, Polystyrol, Polyamiden, Polyimiden, Polyvinylverbindungen, Polyestern, Polyarylaten, Polycarbonaten, Polyethern, Polyetherketonen, Polysulfonen, Polyepoxiden, Fluorpolymeren und Organopolysiloxanen ausgewählt ist.
3. Optische Elemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Partikel ausgewählt sind aus Oxiden, Sulfiden, Seleniden, Telluriden, Halogeniden, Carbiden, Arseniden, Antimoniden, Nitriden, Phosphiden, Phosphaten, Silicaten, Titanaten, Zirkonaten, Stannaten, Aluminaten und entsprechenden Mischoxiden.
4. Optische Elemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen gebildet werden aus hydrolysierten und kondensierten Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen III bis V, der Nebengruppen III bis VI des Periodensystems und/oder von Lanthaniden-Elementen.

5. Verfahren zur Herstellung der optischen Elemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 5 a) eine thermisch oder photochemisch zu einem transparenten Polymer polymerisierbare oder härtbare Verbindung mit einem Sol von nanoskaligen Partikeln in einem organischen Lösungsmittel und einem Polymerisationsinitiator vermischt,
- 10 b) die Mischung gegebenenfalls nach Einstellen einer geeigneten Viskosität auf ein Substrat aufträgt und gegebenenfalls trocknet,
- c) den erhaltenen Überzug unter gleichzeitiger thermischer oder photochemischer Härtung mit einem Prägestempel prägt und
- 15 d) gegebenenfalls eine Nachhärtung durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) eine Lösung der thermisch oder photochemisch polymerisierbaren oder härtbaren Verbindung in einem organischen Lösungsmittel angewandt wird.

20

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung in Schritt a) außerdem ein in organischen Lösungsmitteln lösliches transparentes Polymer zugegeben wird.

25

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vor Auftragen der Mischung mit einem Primer grundiert wird.

30

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die geprägte Oberfläche mit einer Metallschicht und/oder Schutzschicht versehen wird.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A2, 0195493 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 September 1986 see the whole document ---	1-9
X	Patent Abstracts of Japan, vol. 12, No. 43, P664, abstract from JP-62-191802, publ 1987-08-22 TORAY IND INC ---	1-9
X	Patent Abstracts of Japan, vol. 11, No. 283, P615, abstract from JP 62- 79401, publ 1987-04-11 TORAY IND INC ---	1-9
P, X	EP, A2, 0499492 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 19 August 1992 see the whole document -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1992 (09.12.92)

Date of mailing of the international search report

18 December 1992 (18.12.92)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 92/02094

SA 64309

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 30/10/92. The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0195493	24/09/86	JP-A- 62089902 US-A- 4895767	24/04/87 23/01/90
EP-A2- 0499492	19/08/92	AU-D- 1091092	20/08/92

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 92/02094

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁸		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC InLCI.5 G 02 B 1/10		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ²		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
InLCI.5	G 02 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A2, 0195493 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 September 1986, siehe Dokument insgesamt --	1-9
X	Patent Abstracts of Japan, Band 12, Nr 43, P664, Zusammenfassung von JP 62-191802, publ 1987-08-22 TORAY IND INC --	1-9
X	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr 283, P615, Zusammenfassung von JP 62-79401, publ 1987-04-11 TORAY IND INC --	1-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>¹⁰ : Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Dezember 1992		18 DEC 1992
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		Bertil Dahl

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Beitr. Anspruch Nr.
P,X	EP, A2, 0499492 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 19 August 1992, siehe Dokument insgesamt --- -----	1-9

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 92/02094

SA 64309

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten Internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/10/92.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0195493	24/09/86	JP-A- 62089902	24/04/87
		US-A- 4895767	23/01/90
EP-A2- 0499492	19/08/92	AU-D- 1091092	20/08/92

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82